

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

不同类型 GaAs 上应用约束刻蚀剂层技术进行电化学微加工

汤 倣* 王文华 庄金亮 崔 晨

(厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

摘要：应用约束刻蚀剂层技术(CELT)对 GaAs 进行电化学微加工. 研究了刻蚀溶液体系中各组成的浓度比例、GaAs 类型、掺杂以及阳极腐蚀过程对 GaAs 刻蚀加工过程的影响. 循环伏安实验表明, Br⁻可以通过电化学反应生成 Br₂ 作为刻蚀剂, L-胱氨酸可作为有效的捕捉剂. CELT 中刻蚀剂层被紧紧束缚于模板表面, 模板和工件之间的距离小于刻蚀剂层的厚度时, 刻蚀剂可以对 GaAs 进行加工. 利用表面具有微凸半球阵列的导电模板, 可以在不同类型 GaAs 上加工得到微孔阵列. 实验结果表明: 在相同刻蚀条件下, GaAs 的加工分辨率与刻蚀体系中各组分的浓度比例有关, 刻蚀结构的尺寸随着刻蚀剂与捕捉剂浓度比的增加而增大; 在加工过程中, *p*-GaAs 相对于 *n*-GaAs 和无掺杂 GaAs 受到阳极氧化过程的影响较为显著, *p*-GaAs 表面易生成氧化物层, 影响电化学微加工过程. X 射线光电子能谱(XPS)和极化曲线实验也证明了这一点.

关键词：阳极溶解; 砷化镓; 约束刻蚀剂层技术; 刻蚀剂; 捕捉剂

中图分类号：O646

Electrochemical Micromachining on Different Types of GaAs by Confined Etchant Layer Technique

TANG Jing* WANG Wen-Hua ZHUANG Jin-Liang CUI Chen

(Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract : The confined etchant layer technique (CELТ) was applied to electrochemical micromachining on different types of GaAs (*p*-type, *n*-type, undoped). Cyclic voltammetry curves showed that the etchant bromine was generated on the mold and L-cystine was thus used as an efficient scavenger to react quickly with the etchant. Therefore, the etchant was confined very close to the surface of the mold and it etched the workpiece of GaAs when the distance between the mold and workpiece was less than the thickness of the confined etchant layer. An array of concave microstructures was fabricated on different types of GaAs by CELТ using a mold with an array of convex hemispheres. Several factors including the concentration ratio between the etchant and the scavenger, types of GaAs, and anodic oxidation during the process of CELТ were studied. Experimental results showed that the resolution of electrochemical micromachining increased when the thickness of the confined etchant layer decreased. During the microfabrication process, anodic dissolution affected the electrochemical micromachining of *p*-type GaAs much more than that of the other two types of GaAs. The oxide layer on *p*-GaAs had a strong influence on electrochemical micromachining. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and polarization curves also proved the existence of the oxide layer on *p*-GaAs.

Key Words : Anodic dissolution; GaAs; Confined etchant layer technique; Etchant; Scavenger

砷化镓(GaAs)半导体材料与传统的硅材料相比, 具有很高的电子迁移率和宽禁带结构, 同样条件

Received: January 8, 2009; Revised: May 16, 2009; Published on Web: June 12, 2009.

*Corresponding author. Email: jingtang@xmu.edu.cn; Tel: +86-592-2185797.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20873112) and Fund of National Engineering Research Center for Optoelectronic Crystalline Materials of China (2005DC105003).

国家自然科学基金(20873112)和国家光电子晶体材料工程技术研究中心开放课题(2005DC105003)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

下可更快地传导电流. 同时它具有直接带隙和较高的发光效率, 因而 GaAs 可直接用于研制光电子器件, 如发光二极管、近红外激光器、量子阱大功率激光器、红外探测器和高效太阳能电池等. 在微电子方面, 以 GaAs 为基体, 用直接离子注入自对准平面工艺研制的砷化镓高速数字电路、微波单片电路、光电集成电路、低噪声及大功率场效应晶体管, 具有速度快、频率高、功耗低和抗辐射等特点, 在国防上具有重要意义, 在民用和国民经济建设中更有广泛应用^[1-4].

目前, 用于 GaAs 的微加工的主要方法包括选择性刻蚀、各向异性刻蚀以及一些干法刻蚀技术. 选择性刻蚀是利用不同材料刻蚀速率差异来实现的, Hjort^[5]和 Collins^[6]对常用的 GaAs/AlGaAs 异质结构的选择性刻蚀系统进行了细致的报道. 各向异性刻蚀技术是与被刻蚀晶片的结构方向有关的一种刻蚀方法, 它在特定方向上几乎不发生刻蚀, 利用光掩膜图形与不同晶面的对准角关系, 可以制作出深度达几十微米的不同二维空间结构. 最近, 利用电化学手段进行三维微/纳米尺度的刻蚀加工已成为一个发展迅速的研究方向. 电化学研究方法具有控制灵活、工作条件温和、低成本等优点, 在 GaAs 微加工方面具有很好的潜力. 常见的电化学研究方法主要包括 Schuster^[7]提出的超短电位脉冲法, Kolb 等^[8]提出的电化学扫描隧道显微镜(ECSTM)针尖与基底之间双电层交迭的局部刻蚀方法. Bard 等^[9]曾利用电化学扫描显微镜技术通过在微电极表面形成电生刻蚀剂 Br₂, 并进一步扩散至 GaAs 基底表面形成刻蚀, 可以得到微米级分辨率的刻蚀图形. 但是上述电化学研究方法仍存在问题: (1) 都是逐点加工技术, 加工周期长, 难以实现批量生产; (2) 难以加工复杂三维微结构; (3) 难以实现亚微米甚至纳米级的加工分辨率.

1992年 Tian 等^[10]提出的约束刻蚀剂层技术 (CELT), 通过对电生刻蚀剂层厚度的精确调控, 可获得与模板电极形貌基本一致的刻蚀剂层, 理论上可以一次性地在基底上加工出与模板电极形貌互补的复杂三维微细结构, 尤其是半球面以及连续三维平滑曲面等复杂结构. CELT 的基本原理如下: 利用电化学/光化学反应在具有复杂三维微结构的模板表面产生刻蚀剂层 (EL), 如图 1(A) 中 (b) 步骤所示. 在溶液中加入捕捉剂, 当刻蚀剂从模板表面向溶液本体扩散时, 可迅速地与捕捉剂发生均相反应, 使得刻蚀剂仅存在于模板表面附近一个薄层内, 得到如图 1(A) 中 (c) 步骤所示的约束刻蚀剂层 (CEL). 由于

刻蚀剂被紧紧地约束在模板表面, 当模板逐步接近待加工材料的表面 (如图 1(A) 中 (d) 步骤所示), 刻蚀剂层可以对基底进行刻蚀加工, 最终得到如图 1(A) 中 (e) 步骤所示的与模板结构互补的三维微结构. 这一方法已经应用于金属^[11-13]、半导体^[14-20]、绝缘体^[21]等材料的微加工. 我们已经报道了在 *n*-GaAs 上利用约束刻蚀剂层技术刻蚀加工具有多阶微透镜阵列的结构^[22], 但迄今为止, 关于 GaAs 不同类型、阳极溶解等其它因素对刻蚀加工过程的影响尚未曾系统研究, 本文试图对 GaAs 的溶液体系、导电类型以及与其阳极氧化因素相关的方面进行进一步的研究.

1 实验部分

具有复杂三维图形的导电金属模板的制备是 CELT 的关键, 本文利用热压印技术 (HET)^[23] 将母版上微结构精确地复制到聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 上, 然后在 PMMA 上通过磁控溅射技术^[24,25] 制备 Pt 层作为导电层, Ti 层作为 Pt 和 PMMA 之间的中间层以增加导电膜的稳定性, 其中 Pt 的厚度约为 20 nm, Ti 膜的厚度约为 5 nm. 这样 PMMA/Ti/Pt 模板不仅具有微结构, 而且具有导电性, 可以作为加工中的导电模板. 母版为微凹半球阵列, 直径为 100 μm, 深度为 50 μm. PMMA/Ti/Pt 模板为凸半球阵列, 直径为 100 μm, 高度为 50 μm.

PMMA 模板的制备过程如图 1(B) 所示, 首先将 PMMA 水平放置于 Ti 母版上, 并将层压仪的温度设定在 135–140 °C (PMMA 玻璃化转变温度为 110 °C). 当仪器温度达到设定的温度时, 对 PMMA 缓慢

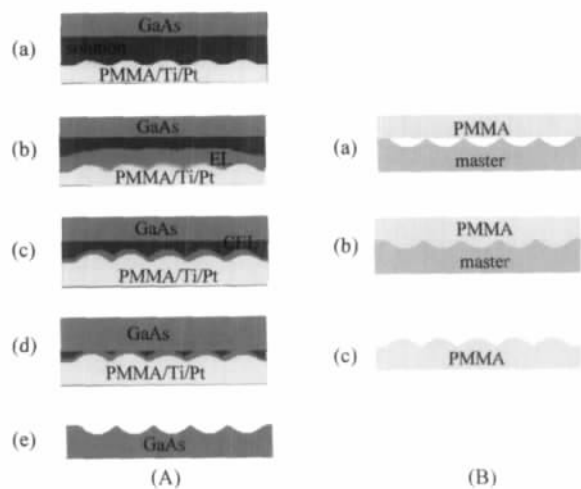
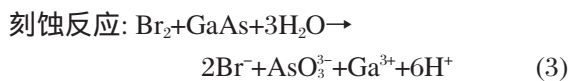
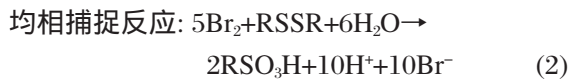
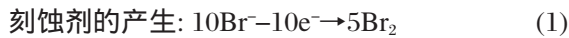


图 1 CELT (A) 和 HET (B) 加工过程示意图

Fig.1 Schematic illustration of CELT (A) and HET (B)
CELT: confined etchant layer technique, HET: hot embossing technique

施加压力使其渗入母版微结构, 完成母版微结构的精确复制。

GaAs 的电化学微加工过程中涉及了刻蚀剂 Br_2 在导电模板上的产生, 溶液中捕捉剂 L-胱氨酸 (RSSR, $\text{R}=\text{HOOCCHNH}_2\text{CH}_2$) 与刻蚀剂之间的均相捕捉反应, 以及刻蚀剂与 GaAs 之间的刻蚀反应 (步骤如反应式(1-3)所示)。



将 PMMA/Ti/Pt 导电模板固定在电解池的底部作为工作电极, Pt 丝作为对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极。利用研制的电化学微加工仪器可以在竖直方向上移动 GaAs 工件, 使其慢慢逼近导电模板。当在工作电极上施加 1.0 V (vs SCE) 的电位时, 溶液中 Br^- 首先在导电模板上电化学阳极氧化生成 Br_2 , 而后被捕捉剂 (L-胱氨酸) 约束在工作电极周围。当工作电极与加工工件 GaAs 之间的距离小于约束刻蚀剂层 (CEL) 的厚度时, Br_2 化学刻蚀 GaAs, 不断进给模板, 最终可以得到与模板互补微结构。加工过程中, 由于工作电极 (模板电极) 面积较大, 很容易导致模板电极与 GaAs 工件之间微区内的溶液补充上的困难, 使得刻蚀速度下降, 因而在刻蚀过程中每隔一定时间需要将 GaAs 提高工作电极约 3 mm 处, 停留 5 min 后复位, 待溶液稳定后重新进行刻蚀。

实验中用到了中科镓英半导体有限公司生产的三种不同类型的 GaAs(100) 单晶: 无掺杂 GaAs, *n*-GaAs (Si 掺杂, 掺杂浓度 $1.84 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 表面电阻率为 $1.72 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$), *p*-GaAs (Zn 掺杂, 掺杂浓度 $(0.902 - 3.01) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 表面电阻率为 $(3.29 - 7.69) \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。所选用的 HBr 和 L-胱氨酸试剂纯度为分析纯, 硫酸为优级纯。电化学循环伏安实验在 CHI631B 电化学测试系统上进行, 超精密电化学微加工系统为本课题组与哈尔滨工业大学机器人研究所共同开发, 表征所用的金相显微镜为德国 Leica Q550WM, X 射线光电子能谱仪 (XPS) 为美国 Physical Electronics 公司 Quantum 2000 Scanning ESCA microprobe, Al K_α 为激发源。

2 结果与讨论

2.1 刻蚀体系的选择

根据 CELT 原理, 约束刻蚀剂层的厚度越小, 就越容易实现高分辨率的电化学微加工。刻蚀溶液体系中不仅含有能与刻蚀剂发生均相化学反应的捕捉剂, 而且捕捉剂与刻蚀剂的浓度亦应选择合适的比例。图 2 中曲线分别是抛光后的 Pt 电极 (电极直径为 2 mm) 在不同刻蚀体系中的循环伏安曲线, 扫描速率均为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 刻蚀体系由相同浓度的 H_2SO_4 和 L-胱氨酸以及不同浓度的 HBr 组成。

图 2 曲线 a 的刻蚀体系组成为 $1.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 8.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ L-胱氨酸, 从图中可以看出, L-胱氨酸自身氧化速度很慢, 在所选电位范围内电化学活性较低。曲线 b 的刻蚀体系组成为 $1.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 8.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HBr, 从图中可以看出, 在 0.9 V 附近出现一对氧化还原峰, 而且氧化峰与还原峰的电位差约为 60 mV, 这说明 Br^- 在电极上的氧化还原反应为可逆反应。曲线 c-e 的刻蚀体系组成为 H_2SO_4 、HBr、L-胱氨酸, 其中 H_2SO_4 和 L-胱氨酸的浓度分别固定为 1.1 和 $8.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, HBr 的浓度分别为 2.77×10^{-3} 、 8.33×10^{-3} 以及 $2.49 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。从曲线 b 和 d 可以看出, 当加入捕捉剂 L-胱氨酸后, Br^- 在 0.9 V 附近的氧化电流显著上升, 这说明 L-胱氨酸能够与 Br_2 发生快速的化学反应, 电极表面 Br^- 浓度增加, 引起氧化电流显著上升, 这就证明 L-胱氨酸对 Br_2 有很好的捕捉效果。从曲线 c-e 可以看出, 当改变 L-胱氨酸与 HBr 的浓度比例时, Br_2 的还原电流发生了明显的变化。在相同的

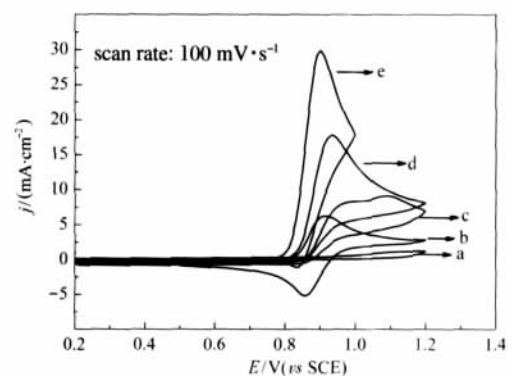


图 2 抛光 Pt 电极 (直径为 2 mm) 在不同刻蚀体系中的循环伏安曲线

Fig.2 Cyclic voltammograms of a Pt electrode (diameter: 2 mm) in different etchant solutions

(a) $1.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 8.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ L-cystine, (b) $1.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 8.33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HBr, (c) $1.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 8.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ L-cystine + $2.77 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HBr, (d) $1.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 8.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ L-cystine + $8.33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HBr, (e) $1.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 8.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ L-cystine + $2.49 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HBr

扫描速率下, 当电极电位反向扫描时, 曲线 e 出现了 Br_2 的还原峰, 而在曲线 c 和 d 并没有出现 Br_2 的还原峰. 这说明在曲线 e 对应的条件下, 体系中的捕捉剂 L-胱氨酸不足以与电极表面产生的大量的 Br_2 反应, 电极表面仍有少量的 Br_2 剩余, 在反向扫描时出现 Br_2 的还原峰. 图 2 说明 Br_2 和 L-胱氨酸的反应十分迅速, 而且 L-胱氨酸自身在电极表面的氧化还原非常缓慢. 对于 Br_2 而言, L-胱氨酸不仅是非常有效的捕捉剂, 而且它对环境没有污染.

2.2 捕捉剂浓度对 CELT 刻蚀的影响

Tian 等^[10]提出的约束刻蚀剂层厚度 $\mu=(D/k_s)^{1/2}$, 其中 D 为刻蚀剂的扩散系数, k_s 为捕捉反应的准一级反应速率常数, 从该式可以看出约束刻蚀剂层的厚度与刻蚀剂的扩散系数 D 以及捕捉反应的准一级反应速率常数 k_s 有关. 在该式的推导过程中, 假设溶液中捕捉剂的浓度远远大于刻蚀剂, 反应可以认为是与捕捉剂浓度无关的准一级反应. 但是在实际实验中这一假设并不成立, Br_2 浓度的增大使得模板表面产生的刻蚀剂 Br_2 浓度也随之增大, 体系中捕捉剂的浓度不足以完全消耗模板表面产生的刻蚀剂, 刻蚀剂容易向本体中扩散, 从而使得刻蚀剂层厚度增大, 刻蚀分辨率降低.

图 3 是利用直径为 $100\ \mu\text{m}$ 的半球形阵列模板, 在不同浓度 HBr 的刻蚀体系中加工得到微孔结构的金相显微镜照片, 在刻蚀过程中, $n\text{-GaAs}$ 与 PMMA/Ti/Pt 工作电极保持相同的压力 (约 $160\ \text{mN}$). 图 3(a)、3(b) 和 3(c) 中对应的 HBr 浓度分别为 2.77×10^{-3} 、 8.33×10^{-3} 和 $2.49\times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 加工得到的微孔直径分别为 83.8 、 104.0 和 $114.0\ \mu\text{m}$. 从图 3 中明显看到, 当刻蚀剂浓度增大时, 刻蚀微孔的直径明显增大. 在图 3 中, (c) 图对应的模板表面产生 Br_2 的浓度

最大, 刻蚀得到的微孔直径最大. 同时, 可以看到图 3 中由于模板与工件之间的微区与本体的溶液交换困难而导致刻蚀凹坑尺寸分布不一, 尤其是中间部分的溶液补充更加困难, 这也导致 GaAs 工件中间部分的微孔的尺寸较小. 在实验过程中, 为了提高刻蚀结构的均匀性, 在刻蚀过程中每隔 $15\ \text{min}$ 将 GaAs 提离模板电极约 $3\ \text{mm}$ 处, 停留 $5\ \text{min}$ 后复位, 待溶液稳定后重新进行刻蚀, 溶液的多次交换在一定程度上提高了所加工微结构的均匀性.

2.3 GaAs 类型对 CELT 刻蚀的影响

关于 GaAs 类型对 CELT 刻蚀的影响的研究, 本文采用 CELT 对不同掺杂的 GaAs 在相同的刻蚀体系 $9.96\times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ L-胱氨酸 + $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HBr + $1.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 中进行微加工. Bard 等^[9]在文献中提到 Br_2 对不同掺杂类型 GaAs 的刻蚀速度有所不同, 其中对 $n\text{-GaAs}$ 的刻蚀速度约为 $p\text{-GaAs}$ 的 3 倍. 具体解释如下: 当半导体与电解质溶液接触时, 两相中可动载流子的电化学位不等, 因而会发生界面间的转移, 直至它在两相中的电化学位相等为止. 具体而言, 在 GaAs 的刻蚀体系中, $n\text{-GaAs}$ 的起始费米能级高于溶液的起始费米能级, $n\text{-GaAs}$ 中的多数载流子 (电子 e^-) 转移到半导体溶液界面, 于是在 $n\text{-GaAs}$ 表面内侧形成带正电荷空间电荷层, 能带边缘向上弯曲; 而 $p\text{-GaAs}$ 的起始费米能级低于溶液起始费米能级, $p\text{-GaAs}$ 中的多数载流子 (空穴 h^+) 转移到半导体溶液界面, 于是在 $p\text{-GaAs}$ 表面内侧形成带负电的空间电荷层, 能带边缘向下弯曲^[20]; 无掺杂 GaAs 在电解质溶液中的变化趋势与 $n\text{-GaAs}$ 的相似. CELT 中利用电极表面生成的 Br_2 对 GaAs 进行化学刻蚀, 在刻蚀过程中 Br_2 得到电子被还原, 因此 GaAs 表面电子浓度的大小对刻蚀会有影响. 在电解

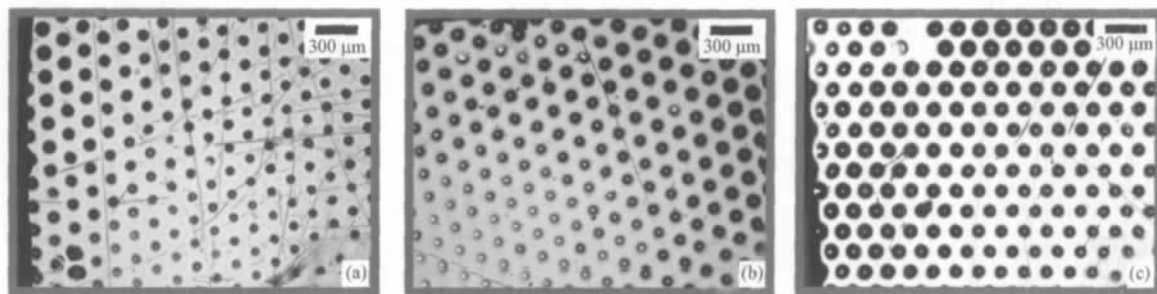


图 3 不同浓度刻蚀体系下得到的 $n\text{-GaAs}$ 微孔阵列

Fig.3 Microscopic images of the $n\text{-GaAs}$ microstructure etched in etchant solutions with different concentrations (a) $8.3\times 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ L-cystine + $2.77\times 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HBr + $1.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 , (b) $8.3\times 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ L-cystine + $8.33\times 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HBr + $1.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 , (c) $8.3\times 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ L-cystine + $2.49\times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HBr + $1.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 ; The potential is $1.0\ \text{V}$ (*vs* SCE) and the etching time is $30\ \text{min}$. The pressure during the etching is $160\ \text{mN}$.

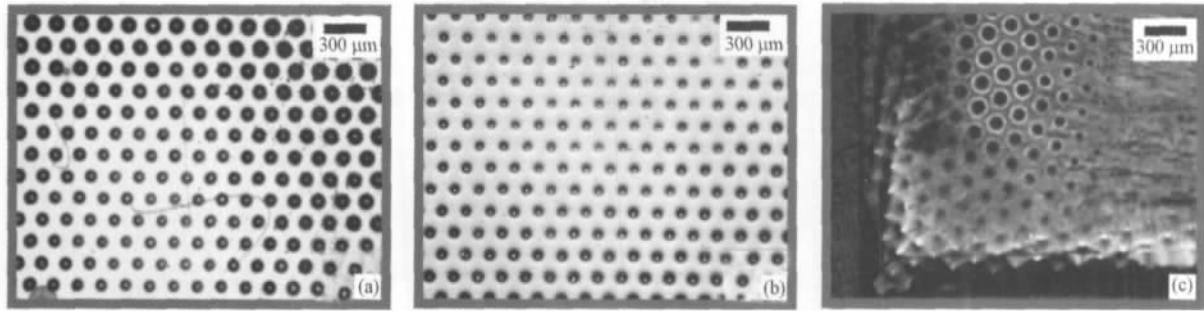


图 4 不同类型 GaAs 表面在同种刻蚀体系中得到微孔阵列

Fig.4 Microscopic images of different types of GaAs etched in the same etchant solution

(a) *n*-GaAs, (b) undoped GaAs, (c) *p*-GaAs; The etching solution is composed of $9.96 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ L-cystine + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HBr + $1.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 . The potential is 1.0 V (*vs* SCE) and the etching time is 30 min. The pressure during the etching is 160 mN.

质溶液中, *n*-GaAs、无掺杂 GaAs 以及 *p*-GaAs 表面的电子浓度依次降低, 理论上 Br_2 对不同类型的 GaAs 的刻蚀速度是 $n\text{-GaAs} > \text{无掺杂 GaAs} > p\text{-GaAs}$ 。

图 4 是不同类型的 GaAs 在相同的刻蚀体系中加工得到的微孔阵列的金相显微镜照片, 其中(a)、(b)和(c)分别为 *n*-GaAs、无掺杂 GaAs 和 *p*-GaAs, 相应的凹孔的直径分别为 116、83.9 和 101 μm 。可以看到在相同的刻蚀体系中 CELT 技术加工得到的微结构明显受到了 GaAs 类型的影响。根据 GaAs 类型影响刻蚀速度的理论, 相同条件下刻蚀得到孔径的尺寸应当是 $n\text{-GaAs} > \text{无掺杂 GaAs} > p\text{-GaAs}$ 。然而, 从图中可以看出, *p*-GaAs 和 *n*-GaAs 刻蚀加工得到的微结构均比无掺杂 GaAs 大得多。

导致这种差异主要原因是目前的 CELT 加工过程中尚无法精确调控导电模板和 GaAs 之间的距离。由于工件 GaAs 面积已达 $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$, 而模板表面约束刻蚀剂层仅有亚微米厚, 只有当模板与 GaAs 距离非常接近时, 刻蚀剂才能刻蚀加工 GaAs; 同时, 刻蚀过程中必须不断进给 GaAs, 才能保证 GaAs 不断接触到约束刻蚀剂层而被刻蚀。目前加工过程采用的是恒定模板和工件之间的压力为 160 mN, 从而保证工件和模板之间的距离非常小, 这样工件各处才能均匀发生刻蚀过程。在施加压力后, 虽然保证了工件表面各处都能被刻蚀, 但导电金属模板和半导体工件之间相互接触形成了肖特基结, 这也使得半导体电极被施加了一定的电极电位而发生阳极溶解过程。

2.4 阳极腐蚀的影响

CELT 刻蚀加工过程中由于模板电极与 GaAs 之间保持一定的压力(160 mN), 两者之间略有接触, 因此刻蚀过程不仅有刻蚀剂与工件之间化学刻蚀过

程, 而且还必须考虑阳极腐蚀的影响。加工过程中工作电极上施加的电压为 1.0 V, 当工作电极与 GaAs 接触时, 相当于直接在 GaAs 上施加了电位, 该电位大小与形成的肖特基结性质有关。当 GaAs 空间电荷层中的载流子密度发生变化, 能带弯曲情况亦随之改变。对于 *n*-GaAs, 当施加正的电位时, 外电源不仅“抽走”了导带中的电子, 而且“抽走”价带中的部分电子, 这相当于向 *n*-GaAs 表面注入空穴, 此时空间电荷层为反型层; 对于 *p*-GaAs, 由于正电位的施加, *p*-GaAs 表面聚集空穴, 此时的空间电荷层为富集层。

在 GaAs 的阳极腐蚀过程中, 空穴起着非常重要的作用: $\text{GaAs} + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{h}^+ = \text{Ga}^{3+} + \text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq}) + 5\text{H}^+$ 。施加一定的正电位时, *p*-GaAs 阳极氧化的速率由于表面存在大量空穴而显著增加。这可以从图 5 中 *p*-GaAs 的电流密度远大于 *n*-GaAs 和无掺杂 GaAs 中看出。图 5(A, B) 是不同类型的 GaAs 分别在 $9.96 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ L-胱氨酸 + $1.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 体系和 $9.96 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ L-胱氨酸 + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HBr + $1.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 体系中的极化曲线, 扫描速率为 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。从这两幅图中都可以看出, *p*-GaAs 的极化电流远远大于 *n*-GaAs 和无掺杂 GaAs 的, 因此在相同的条件下, *p*-GaAs 的阳极腐蚀较 *n*-GaAs 和无掺杂 GaAs 的阳极腐蚀要更加显著, 在目前 CELT 加工过程中必须考虑阳极氧化过程对微加工过程的显著影响。在 *p*-GaAs 实验中, 可以观测到 *p*-GaAs 表面有一层厚厚的氧化膜生成, 这层氧化膜阻止了阳极腐蚀过程的继续进行。而无掺杂 GaAs 和 *n*-GaAs 对比 *p*-GaAs 的极化曲线, 电流密度要小两个数量级, 这样在 CELT 刻蚀加工的过程中, 对于无掺杂 GaAs 和 *n*-GaAs 而言, 即使导电模板和工件之间互相接触,

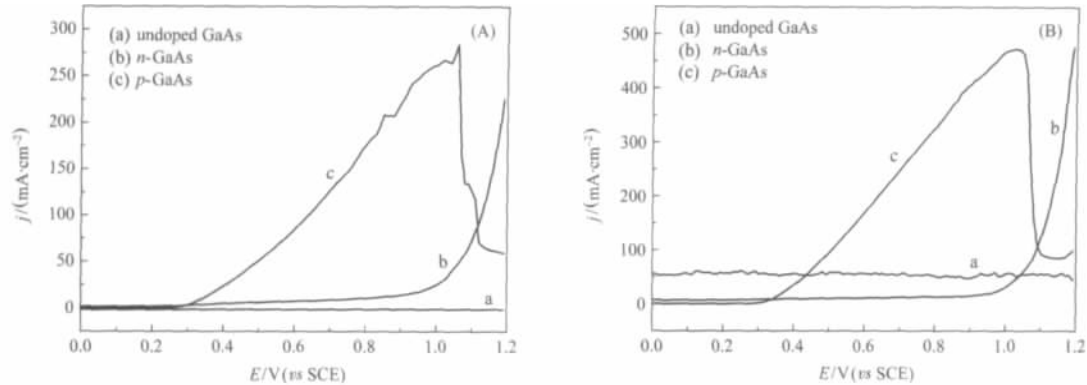


图5 不同类型的GaAs在不同刻蚀体系中的极化曲线

Fig.5 Polarization curves of different types of GaAs in different etchant solutions

(A) $9.96 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ L-cystine + $1.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 , (B) $9.96 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ L-cystine + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HBr + $1.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 ; scan rate: $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

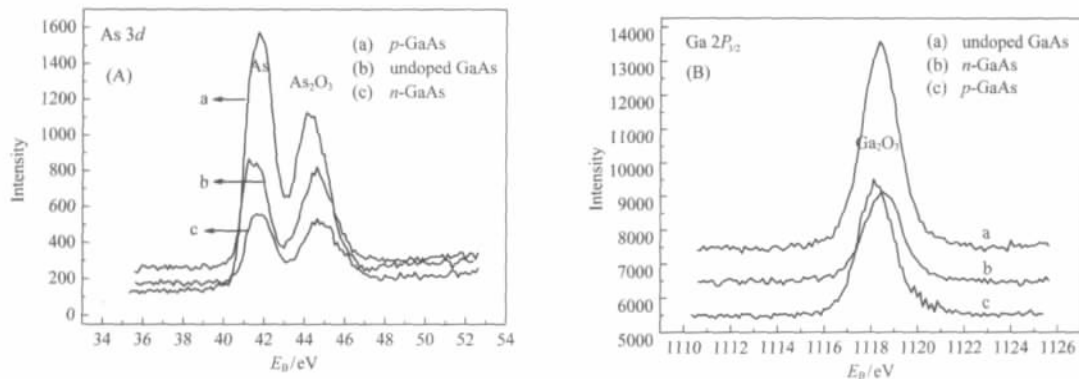


图6 阳极腐蚀后不同类型的GaAs的XPS谱图

Fig.6 XPS spectra for different types of etchant GaAs after anodic corrosion

XPS spectra of As 3d (A) and Ga 2p_{3/2} (B) for different types of GaAs after polarization at 1.0 V in etchant solution of $9.96 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ L-cystine + $1.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 and the scan rate is $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

阳极腐蚀速率仍然比化学刻蚀速率要小很多,所以不必考虑阳极氧化的影响。

为了测定阳极腐蚀后GaAs的表面物种,对样品表面进行了XPS表征.图6(A,B)是不同类型的GaAs在电位为1.0 V的 $9.96 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ L-胱氨酸+ $1.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 体系中阳极腐蚀后的XPS谱.从图6(A)的XPS As 3d谱图可以看出,GaAs阳极腐蚀后元素砷主要是以As以及 As_2O_3 的形式存在,而且As和 As_2O_3 的含量与GaAs类型有关:p-GaAs腐蚀表面As和 As_2O_3 的含量高于无掺杂GaAs中As和 As_2O_3 的含量,无掺杂GaAs中As和 As_2O_3 的含量略多于n-GaAs中的含量.这说明由于空穴数目的顺序是n-GaAs<无掺杂GaAs<p-GaAs,阳极腐蚀后GaAs表面的As以及 As_2O_3 的含量亦逐渐增加,这与之前的理论解释相一致.对图6(B)中Ga 2p_{3/2}谱图进行分析,可以看到三种类型GaAs表面氧化后的Ga含量差别不大,这与Ivey等^[27-29]对GaAs阳极腐蚀的研究一致,是由于在GaAs的阳极腐蚀过程

中Ga的氧化物比As的氧化物优先溶解。

3 结论

GaAs的电化学微加工过程中,刻蚀剂和捕捉剂的浓度比例、GaAs类型以及与之相关的阳极腐蚀过程都对GaAs刻蚀加工过程产生影响.对于n-GaAs和无掺杂的GaAs,由于电化学微加工过程中受到阳极溶解的影响小,所以只需要调节合适的刻蚀剂与捕捉剂浓度比,就可以得到与模板互补的图形.而对于p-GaAs,加工过程中易受到电化学阳极溶解的影响,在刻蚀过程中表面容易生成氧化物层.若希望将CELT应用于更多种类材料的精细加工,必须解决加工过程中模板和工件之间微小距离的精确调控,这是一个极具挑战性的课题,相关研究正在进行中。

References

- Hjort, K.; Ericson, F.; Schweitz, J. *Sens. Mater.*, **1994**, *6*, 359
- Dehe, A.; Fricke, K.; Hartnagel, H. L. *Sens. Actuators A*, **1995**, *46*:

- 432
- 3 Peiner, E.; Fricker, K.; Behrens, I.; Schlachetzki, A. *Sens. Actuators A*, **2000**, **85**: 324
- 4 Hjort, K.; Soderkvist, J.; Schweitz, J. A. *J. Micromech. Microeng.*, **1994**, **4**: 1
- 5 Hjort, K. *J. Micromech. Microeng.*, **1996**, **6**: 370
- 6 Collins, S. D. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**: 2242
- 7 Schuster, R. *ChemPhysChem*, **2007**, **8**: 34
- 8 Xie, Z. X.; Kolb, D. M. *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, **481**: 177
- 9 Mandler, D.; Bard, A. J. *Langmuir*, **1990**, **6**: 1489
- 10 Tian, Z. W.; Fen, Z. D.; Tian, Z. Q.; Zhuo, X. D.; Mu, J. Q.; Li, C. Z.; Lin, H. S.; Ren, B.; Xie, Z. X.; Hu, W. L. *Faraday Discuss.*, **1992**, **94**: 37
- 11 Liu, Z. F.; Jiang, L. M.; Tang, J.; Zhang, L.; Tian, Z. Q.; Tian, Z. W. *Electrochemistry*, **2004**, **10**: 249 [刘柱方, 蒋利民, 汤 傲, 张 力, 田中群, 田昭武. 电化学, **2004**, **10**: 249]
- 12 Liu, Z. F.; Jiang, L. M.; Tang, J.; Liu, P. K.; Sun, L. N.; Tian, Z. Q.; Tian, Z. W. *Chin. J. Appl. Chem.*, **2004**, **21**: 227 [刘柱方, 蒋利民, 汤 傲, 刘品宽, 孙立宁, 田中群, 田昭武. 应用化学, **2004**, **21**: 227]
- 13 Liu, Z. F.; Jiang, L. M.; Tang, J.; Zhang, L.; Shi, K.; Tian, Z. Q.; Liu, P. K.; Sun, L. N.; Tian, Z. W. *J. Electroanal. Chem.*, **2005**, **581**: 153
- 14 Sun, J. J.; Huang, H. G.; Tian, Z. Q.; Luo, J.; Ye, X. Y.; Zhou, Z. Y.; Xia, S. H.; Tian, Z. W. *Electrochim. Acta*, **2001**, **47**: 37
- 15 Zhang, L.; Ma, X. Z.; Tang, J.; Qu, D. S.; Ding, Q. Y.; Sun, L. N. *Electrochim. Acta*, **2006**, **52**: 630
- 16 Zu, Y. B.; Xie, L.; Mao, B. W.; Mu, J. Q.; Tian, Z. W. *Electrochim. Acta*, **1998**, **43**: 1683
- 17 Tang, J.; Ma, X. Z.; He, H. Z.; Zhang, L.; Lin, M. X.; Qu, D. S.; Ding, Q. Y.; Sun, L. N. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**: 507 [汤 傲, 马信洲, 何辉忠, 张 力, 林密旋, 曲东升, 丁庆勇, 孙立宁. 物理化学学报, **2006**, **22**: 507]
- 18 Shi, K.; Tang, J.; Zhang, L.; Zhong, Y. L.; Qu, D. S.; Sun, L. N. Tian, Z. Q. *J. Solid State Electrochem.*, **2005**, **9**: 398
- 19 Zhang, L. Ph. D. Dissertation. Xiamen: Xiamen University, 2008 [张 力. 博士学位论文. 厦门: 厦门大学, 2008]
- 20 Zhang, L.; Ma, X. Z.; Lin, M. X.; Lin, Y.; Cao, G. H.; Tang, J.; Tian, Z. W. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**: 18432
- 21 Ma, X. Z. Master Dissertation. Xiamen: Xiamen University, 2007 [马信州. 硕士学位论文. 厦门: 厦门大学, 2007]
- 22 Zhang, L.; Ma, X. Z.; Zhuang, J. L.; Qiu, C. K.; Du, C. L.; Tang, J.; Tian, Z. W. *Adv. Mater.*, **2007**, **19**: 3912
- 23 Zinger, O.; Chauvy, P. F.; Landolt, D. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, **150**: B495
- 24 Zhao, J. X.; Tong, H. H. *Vacuum*, **2004**, **4**: 74 [赵嘉学, 童洪辉. 真空, **2004**, **4**: 74]
- 25 Song, W. L.; Deng, J. X.; Zhao, J. L. *Tool Engineering*, **2007**, **10**: 20 [宋文龙, 邓建新, 赵金龙. 工具技术, **2007**, **10**: 20]
- 26 Wu, H. H. *Electrochemistry*. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 26-29 [吴辉煌. 电化学. 北京: 化学工业出版社, 2004: 26-29]
- 27 Steer, C. A.; Weng, G. S.; Luo, J. L.; Ivey, D. G. *Electrochem. Commun.*, **2000**, **2**: 754
- 28 Weng, G. S.; Luo, J. L.; Ivey, D. G. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2002**, **20**: 1015
- 29 Huang, Y.; Luo, J. L.; Ivey, D. G. *Mater. Chem. Phys.*, **2005**, **93**: 429